云 南 植 物 研 究 7(3): 355—357, 1985
Acta Botanica Yunnanica

藤三七雪胆的葫芦素

聂瑞麟 王 勤* 周 俊
(中国科学院昆明植物研究所)

THE CUCURBITACINS OF HEMSLEYA PANACIS-SCANDENS

Nie Ruilin, Wang Qin and Zhou Jun
(*Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*)

关键词 葫芦科；雪胆属；葫芦素
Key words Cucurbitaceae; *Hemsleya*; Cucurbitacins

藤三七雪胆（*Hemsleya panacis-scandens* C. Y. Wu et C. L. Chen.）是我所对抗菌中草药罗锅底——园果雪胆（*H. amabilis* Diels）进行资源调查时发现的新种之一[1)]。为新药资源的发掘及系统化学分类的目的，因此研究了它的成分。经 UV、IR、^{1}H NMR、MS 及化学反应等证明：I_a 是葫芦素 E（cucurbitacin E）。I_b 是异葫芦素 B（isocucurbitacin B）。I_c 是双氢葫芦素 B（23，24-dihydrocucurbitacin B）。I_d 是葫芦素 B (cucurbitacin B)。Ⅱ是雪胆甲素（23，24-dihydrocucurbitacin F-25-acetate)。$Ⅲ_a$ 是葫芦素 F（cucurbitacin F）。$Ⅲ_b$ 是雪胆乙素（23，24-dihydrocucurbitacin F）这七个葫芦素中：$I_{a、b、c、d}$、及 $Ⅲ_a$ 在该属植物中还是第一次被发现。现简要报告如下：

实 验

熔点用微量熔点仪测定（温度计未校正）。紫外光谱用日本岛津 UV-210A 测定，无水乙醇为溶剂。红外光谱用日本岛津 IR-450 型测定，KBr 压片。^{1}H 核磁共振谱用 Brucker WH-90 MHz 测定，溶剂：$CDCl_3$，内标：TMS，化学位移：δ (ppm)。质谱用 Finnigan-4510 型测定，EI 源70ev。柱层硅胶：上海五四农场化学试剂厂产品(200—300目)。薄层硅胶：青岛海洋化工厂产品(硅胶G 10—40μ)。制板条件：分析板——硅胶G加0.2%CMC。制备板——硅胶G加0.1%CMC，厚度0.5mm(16×24cm)，90°C活化1.5小时。薄层显色剂10%硫酸乙醇溶液。展开剂：A—乙醚，B—苯：乙酸乙酯

本文于1985年1月26日收到。

* 四川医学院药学系84届毕业实习生。 1）植物分类学报，23（2）：121—143。

（7：3），C—氯仿：甲醇（4：1，9：1）。

植物地下茎切片风干磨碎重1100g，用工业乙醇热提取三次。乙醇提取物重352g，溶于2000 ml 蒸馏水中，以石油醚脱脂后，用乙酸乙酯萃取得葫芦素部分，继用水饱和正丁醇萃取得甙214g。

葫芦素部分呈油膠状物重39g，味特苦，经硅胶柱层析，以石油醚：丙酮（9：1，8：2，7：3）梯度洗脱，主要得Ⅰ（0.5g），Ⅱ（5.5g），Ⅲ（4.5g）三部分。Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ在薄层上用C溶剂展开均显示一斑点。若用B溶剂多次重复展开，仅Ⅱ仍示一斑点外，Ⅰ呈四个斑点，Ⅲ呈现两个斑点。用A溶剂展开时Ⅰ也呈四个斑点。以制备性薄层分离，按极性增大顺序得化合物：$Ⅰ_a$、$Ⅰ_b$、$Ⅰ_c$、$Ⅰ_d$、及$Ⅲ_a$、$Ⅲ_b$。

$Ⅰ_a$：无色片状结晶（稀甲醇），mp 230—233°C。$FeCl_3$ 反应（+）淡紫色。TTC (triphnyltetrazoliumchloride) 反应（—）。UV λ_{max}: 232，268 nm。IR ν_{max} cm^{-1}:3448，1720，1685，1660，1625，1420，1365，1250，1120，1091，990。MS m/e（丰度%）：496（1）M^+—60，401（13），383（3），237（5），219（10），164（62），111（12），96（100）。分离得12.2mg，以上数据与文献[2、5]一致，红外光谱与标准品所测一致，证明是葫芦素E。

$Ⅰ_b$：白色片状晶（稀甲醇）mp 229—231°C，$FeCl_3$ 反应（—），TTC 反应(+)红色。UV λ_{max}: 230nm。IR ν_{max} cm^{-1}：3500，1720，1690，1630，1250，1102。^1H NMR δ：甲基外主要特征质子为：3.87（1H，s，3—H）；4.34（1H，brd，16—H）；5.82（1H，m，6—H）；6.41（1H，d，J=15 Hz，23—H）；7.12（1H，d，J=15Hz，24—H）。MS m/e（丰度%）：498（0.1）M^+—60，403（1），385（1），237（0.4），219（0.7），111（10），96(100)。虽无标准样品核对，但上述数据与文献[2、5、7]一致，特别是氢谱中3.87单峰的存在是异葫芦素B结构（3—HO）订正的根本依据[8]，证明是异葫芦素B。分离得40mg。

$Ⅰ_c$：白色颗粒状结晶（甲醇）。mp 165—167°C，$FeCl_3$ 反应（—），TTC 反应（+）红色。UV λ_{max}: 218，278nm，24小时后278位移至307nm。IR ν_{max} cm^{-1}：3582，3460，1723，1710，1690，1250，1125。MS m/e：500（5）M^+—60，403（28），385（24），237（10），219（12），142（24），113（84）。得120 mg。以上数据与文献[4、5]一致。质谱数据[4]进一步证实是23，24-双氢葫芦素B。

$Ⅰ_d$：无色颗粒状晶（乙酸乙酯、石油醚）。mp 180—182°C，$FeCl_3$ 反应（—），TTC 反应（+）红色。UV λ_{max}: 229 nm。IR ν_{max} cm^{-1}：3460，1712，1690，1620，1248。MS m/e（丰度%）：498（0.5）M^+—60，403（5），385（5），369（2），237（1.1），219（1.9），111（5），96（100）。得20mg。以上数据与文献[5]一致，，红外光谱图与标准样品图一致，证明是葫芦素B。

Ⅱ：白色柱晶（甲醇）。mp 224—226°C。

$Ⅲ_b$：白色针状晶(甲醇)mp 155—157°C。Ⅱ及$Ⅲ_b$的 UV、IR、^1H NMR、MS 分别与我们从园果雪胆[1]、大籽雪胆及中华雪胆[9]和细花雪胆2)得到的雪胆甲素和雪胆乙

2）药学学报，20（6）：455—456。

素光谱一致，混合熔点不显下降，Ⅱ的乙酰化物：mp 220—222°C 与雪胆甲素三乙酰化物一致[1]。由此证明Ⅱ是雪胆甲素，$Ⅲ_b$ 是雪胆乙素。

$Ⅲ_a$：无色柱状晶（甲醇）。mp 176—176°C，（氯仿）mp 237—240°C。UV λ_{max}：231 nm（Σ 3.86）。IR ν_{max} cm^{-1}：3410，1690，1630，1280，1210，1052，1025。^1H NMR δ：0.96，1.10，1.2，1.22，1.26，1.38，1,41（24H，$8 \times CH_3$），4.34（1H，brd，16—H），5.72（1H，m，6—H），6.67（1H，d，J=15.3Hz，23—H），7.07（1H，d，J=15.3Hz，24—H）。MS m/e（丰度%）：500（0.1）M^+—18，482（0.1）$M^+ - 2 \times 18$，457（0.3），405（0.3），387（0.6），219（2），171（10），135（15），111（60），96（100）。以上数据与文献[3]一致。取Ⅲ（$Ⅲ_a$，$Ⅲ_b$ 混合物）以 Pd-C 催化氢化得雪胆乙素，这一事实我们在细花雪胆研究中作了详细描述，证明 $Ⅲ_a$ 是葫芦素F无误。

由于葫芦素类化合物质谱研究较详[1,2,4,6]，从质谱才判断Ⅰ、Ⅲ是混合物，而分离鉴定。若这些已知物数量甚微，不能分离，仅靠质谱也可达到初步鉴定目的。此植物葫芦素含量约0.95%，有生产利用价值。

致谢　1978年2月陈宗莲同志于昆明植物园采集了由云南个旧火塘引种栽培的植物样品。标本经吴征镒教授鉴定。仪器分析由本所植化室物理仪器组测定。

参 考 文 献

〔1〕陈维新、聂瑞麟、陈毓群、夏克敏，1975：圆果雪胆中雪胆甲素和雪胆乙素的结构，化学学报，33（1）：49—56。

〔2〕Audier H. E. and B. C. Das, 1966: Mass spectrometry of tetracyclic triterpenes part I——The cucurbitacin group, *Tetrahed. Lett.* (20):2205-2210.

〔3〕Bittner Magalis, K. Angela Poyser, J. Philip Poyser, Mario Silva and Eduardo Weldt, 1973: Cucurbitacins and aromatic compounds from *Crinodendron hookerianum*, *Phytochemistry*, 12(6): 1427—1431.

〔4〕Duncan G. R., D. D. Levi and R. Pyttel, 1968: Bitter principles of the Cucurbitaceae: *Bryonia dioica*, *Planta Medica*, 16(2): 224—230.

〔5〕Kupchan S. M., A. H. Gray and M. D. Grove, 1967: The Cytotoxic principles of *Marahoreganus* H., *J. Med. Chem.* 10: 337—340.

〔6〕Kupchan S. M., R. M. Smith, Y. Aynehchi, M. Maruyama, 1970: Cucurbitacin O, P, and Q, the cytotoxic principles of *Brandegea bigelovii*, *J. Org. Chem.* 35(9): 2891—2894.

〔7〕Lavie D., Y. Shvo, O. R. Gottlieb, R. B. Desai and M. L. Khorana, 1962: The occurrence of 2—epicucurbitacin B in *Luffa echinata*, *J. Chem. Soc.* (London) 3259—3260.

〔8〕Lavie D. and E. Glotter, 1971: Progress in the chemistry of organic natural products 29, 307—362. Springer—Verlag, New York.

〔9〕Nie Rui Lin, Toshinobu Morita, Ryoji Kasai, Jun Zhou, Cheng Yih Wu and Osamu Tanaka, 1984: Saponins from chinese medicinal plants (I). isolation and structures of hemslosides, *Planta Medica*, 50(4):322—327.